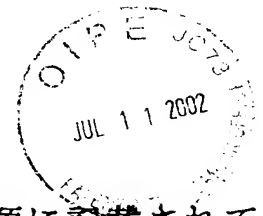


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-194507

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-194507 ]

出 願 人

Applicant(s):

石塚硝子株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3116232

【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0119107I

【提出日】 平成13年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/28

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区昭和区高辻町 1 1 番 1 5 号 石塚硝子株式会社内

    【氏名】 吉田 宜史

【特許出願人】

    【識別番号】 000198477

    【氏名又は名称】 石塚硝子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095751

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 菅原 正倫

    【電話番号】 052-212-1301

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2001- 23768

    【出願日】 平成13年 1月31日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003388

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9715225

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性付与用複合材料、及び難燃性高分子複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、非金属性含窒素化合物と、無機系難燃剤とを含むことを特徴とする難燃性付与用複合材料。

【請求項 2】 前記非金属性含窒素化合物は、その組成中に  $N_xO_y$ （ $x$ ， $y$  は自然数）を少なくとも含む化合物である請求項 1 に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 3】 前記非金属性含窒素化合物は、非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物である請求項 1 又は 2 に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 4】 前記無機系難燃剤は、加熱により水を生成するものである請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 5】 前記無機系難燃剤は、水酸基及び／又は結晶水を含む化合物である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 6】 前記無機系難燃剤は、その組成中に複数の金属元素を含む化合物である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 7】 前記無機系難燃剤は金属水酸化物である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 8】 前記無機系難燃剤は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものである請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 9】 前記無機系難燃剤は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選択される 2 以上の混合物である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 10】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 11】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成さ

れる請求項 1 0 記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 2】 前記難燃性付与対象物に対して前記無機系難燃剤が 1 0 0 重量部以下の範囲で含有される請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 3】 前記非金属性含窒素化合物は平均粒径 0. 0 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m の粒状形態とされている請求項 1 ないし 1 2 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 4】 前記無機系難燃剤は平均粒径 0. 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m の粒状形態とされている請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 5】 前記非金属性含窒素化合物には表面処理がなされている請求項 1 ないし 1 4 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 6】 前記表面処理は、少なくとも炭素成分を含有し、前記難燃性付与対象物と前記非金属性含窒素化合物との親和性を向上させることが可能な処理剤を含む請求項 1 5 記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 7】 前記表面処理は、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤にて行われている請求項 1 5 又は 1 6 に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 8】 前記表面処理は、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理である請求項 1 5 ないし 1 7 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 9】 前記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、前記加熱により生ずる前記ガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものである請求項 1 8 記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 2 0】 前記ガラス前駆体組成物は炭素成分を含有する請求項 1 8 又は 1 9 に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 2 1】 前記表面処理は、ステアリン酸の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理である請求項 1 5 ないし 1 7 のいずれかに記載の難燃性

付与用複合材料。

【請求項 2 2】 前記非金属性含窒素化合物は液体である請求項 1 ないし 2 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 2 3】 請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料を、高分子材料からなる基質中に分散させたことを特徴とする難燃性高分子複合材料。

【請求項 2 4】 請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料を、高分子材料からなる基質の表面に定着したことを特徴とする難燃性高分子複合材料。

【請求項 2 5】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項 2 3 又は 2 4 に記載の難燃性高分子複合材料。

【請求項 2 6】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成される請求項 2 5 記載の難燃性高分子複合材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂等から構成される材料に対し高い難燃性を付与することが可能な難燃性付与用複合材料、及び難燃性高分子複合材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びているが、殆どの樹脂材料は燃えやすいのが大きな欠点であるため、その使用が制限されており、樹脂材料の難燃化が望まれている。

【 0 0 0 3 】

樹脂材料を難燃化するための難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコロジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリン系難燃剤もリンの水素化物であるホスフィンが発生し、好ましくな

い。

【0004】

また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤があり、水酸化アルミニウムは低有害性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、400℃以上の高温での難燃効果が低いこと、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易い等がある。そこで、配合量を抑えるために、難燃助剤として金属硝酸塩を配合させる方法もあるが、金属硝酸塩に含まれる金属イオンは樹脂を劣化させるので樹脂物性が低下する場合があります、また、金属硝酸塩に含まれる金属イオンは樹脂を変色してしまう場合もあり、さらには、例えば硝酸亜鉛系で樹脂の成形を試みると成形性が低下する等の問題が生じる場合がある。

【0005】

なお、これらの無機系難燃剤は単独では難燃効果が小さいため、他の難燃剤との併用が必要でもある。この他、ガラス系難燃剤として低融点ガラスを用いたものがあるが、製造工程が複雑で、樹脂への添加量も多く必要であり、製造コストも高く、また耐水性にも問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来の問題点を解決して、低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂物性の低下や、樹脂の変色を伴わない難燃性付与用複合材料と、それを含む難燃性高分子複合材料とを安価に提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明の難燃性付与用複合材料は、

高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、非金属性含窒素化合物と、無機系難燃剤とを

含むことを特徴とする。

【0008】

このような非金属性含窒素化合物と、無機系難燃剤とを含む難燃性付与用複合材料は、樹脂等の難燃性付与対象材料に対して混入ないし定着等により複合（添加）することができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、無機系難燃剤による難燃性の効果と、高熱により非金属性含窒素化合物が分解して生成する窒素含有の燃焼阻害性気体による難燃性の効果とが相俟って、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。具体的には、例えばUL94燃焼性試験（本明細書では、第5版：1996年10月26日によるものを採用する）にてテストしたときに、V-0～V-2の範囲を充足する難燃性能を付与することが可能となる。また、本発明の難燃性付与用複合材料は、非金属性の含窒素化合物を含むため、従来のように、難燃性付与対象材料としての樹脂が難燃性付与用複合材料の添加により変色する等の問題も解消される。したがって、例えば樹脂等を含む難燃性付与対象材料に対して着色を行う場合にも、所望の色調に簡便に着色することが可能となり得る。また、例えば樹脂等を含む難燃性付与対象材料を成形した場合、成形後の材料が変色する問題が生じる場合があったが、本発明の難燃性付与用複合材料を用いることにより該問題が解消され、成形時の変色が生じ難くなる。

【0009】

上記非金属性含窒素化合物は、その組成中に $NxOy$ （ $x$ ， $y$ は自然数）を少なくとも含む化合物とすることができる。具体的には、例えば非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物を用いるのが良い。この場合、樹脂等を含む難燃性付与対象材料に対する難燃性付与効果、さらには変色を抑制する効果が一層顕著となり得る。

【0010】

前記無機系難燃剤は、加熱により水を生成するものとすることができる。具体的には、例えば水酸基及び／又は結晶水を含む化合物（水系化合物又は水和系化合物、あるいは含OH性化合物と捉えることもできる）とすることができる。この場合、加熱により生成した水により燃焼阻害性が一層高く発現され、難燃性付

与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となり得る。ここで、上記非金属性含窒素化合物の加熱により生成する酸化窒素系ガス ( $N_xO_y$  系ガス) と該無機系難燃剤の加熱により生成する水とが反応し、該反応により生成する硝酸の熱酸化作用により、難燃性付与対象材料たる高分子材料が  $CO_2$  や  $H_2O$  等の不燃性材料に変性することにより高い難燃性が付与される。なお、該無機系難燃剤は、その組成中に複数の金属元素を含む化合物とすることができる。例えば、カルシウム・アルミネート水和物 ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ )、ハイドロタルサイト ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) 等を例示することができる。この場合、ハイドロタルサイト ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) は、水酸基及び結晶水を含み、複数の金属元素を組成中に含む化合物とされている。

## 【 0 0 1 1 】

上記無機系難燃剤としては金属水酸化物、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものを例示することができる。この場合、当該無機系難燃剤の上記難燃性効果は一層高いものとなる。なお、無機系難燃剤は、平均粒径が  $0.1 \sim 100 \mu m$  の粒状形態とすることができる。一方、非金属性含窒素化合物は、その平均粒径が  $0.01 \sim 100 \mu m$  の粒状形態とすることができるが、液状のものをを用いることも可能である。なお、前記無機系難燃剤は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選択される2種以上の混合物とすることもできる。

## 【 0 0 1 2 】

無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム以外にも、例えば、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム等を例示することができる。また、結晶水を含む化合物 (含水塩、水和物) として、硫酸銅水和物 ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )、塩化クロム水和物 ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ )、硫酸ニッケル水和物 ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 等を例示することができる。

## 【 0 0 1 3 】

一方、非金属性含窒素化合物としては、例えば、硝酸アセチル ( $C_2H_3NO_4$ )、



硝酸アニリン ( $C_6H_8N_2O_3$ )、硝酸メチル ( $CH_3ONO_2$ ) や硝酸エチル ( $C_2H_5ONO_2$ ) や硝酸ブチル ( $C_4H_9ONO_2$ ) や硝酸イソアミル ( $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO_2$ ) や硝酸イソブチル ( $(CH_3)_2CHCH_2ONO_2$ ) や硝酸イソプロピル ( $(CH_3)_2CHONO_2$ ) 等の硝酸エステル ( $RONO_2$ )、硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_3$ )、硝酸グアニジン ( $CH_6N_4O_3$ )、硝酸酢酸セルロース (ニトロアセチルセルロース)、硝酸セルロース (ニトロセルロース)、硝酸尿素 ( $HNO_3 \cdot CO(NH_2)_2$ )、硝酸ヒドラジニウム ( $N_2H_5NO_3$ )、硝酸ヒドロキシルアンモニウム ( $[NH_3OH]NO_3$ )、硝酸ベンゼンジアゾニウム ( $C_6H_5N_3O_3$ )、亜硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_2$ )、亜硝酸メチル ( $CH_3ONO$ ) や亜硝酸エチル ( $C_2H_5ONO$ ) や亜硝酸プロピル ( $C_3H_7ONO$ ) や亜硝酸イソプロピル ( $(CH_3)_2CHONO$ ) や亜硝酸ブチル ( $C_4H_9ONO$ ) や亜硝酸イソブチル ( $(CH_3)_2CHCH_2ONO$ ) や亜硝酸イソアミル (亜硝酸アミル) ( $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO$ ) 等の亜硝酸エステル ( $RONO$ ) 等を例示することができる。なかでも、硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_3$ ) は、安価でしかも難燃性及び変色抑制の効果が大きく、本発明の非金属性含窒素化合物として適している。

## 【 0 0 1 4 】

上記難燃性付与用複合材料は、加熱により燃焼阻害性気体を分解生成するものとしてすることができる。この場合、難燃性付与対象材料に高熱が付与された場合に、燃焼阻害性気体が発生し、該燃焼阻害性気体が難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。この難燃性向上は、燃焼阻害性気体により燃焼のための酸素が、難燃性付与対象材料付近において相対的に減少するためであると推測される。具体的に、燃焼阻害性気体としては、非金属性含窒素化合物が分解して生成する窒素を含有するものとしてすることができる。この場合、例えば窒素含有ガスとして  $N_2$  ガスや  $NO_2$  ガス、 $NO$  ガス等が発生し、これが難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。

## 【 0 0 1 5 】

上記無機系難燃剤は、樹脂等の難燃性付与対象物に対して 1 0 0 重量部以下の範囲で含有されているものとしてすることができる。すなわち、従来、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の無機系難燃剤を樹脂等の難燃性付与対象物に添加する場合、その配合量は難燃性付与対象物に対して 1 0 0

～200重量部程度必要であったが、本発明の難燃性付与用複合材料はその難燃性付与効力が高いために、100重量部以下あるいは70重量部以下、場合によっては50重量部以下でも十分な難燃性付与効果を付与することが可能である。したがって、結果的に安価に当該難燃性付与用複合材料を提供することが可能となり得る。

## 【0016】

なお、本発明の難燃性付与用複合材料は、樹脂等の難燃性付与対象材料100重量部に対して、非金属性含窒素化合物0.1～50重量部、無機系難燃剤10～80重量部を含むものとすることができる。非金属性含窒素化合物が0.1重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります、50重量部を超えると難燃性付与対象材料の性質が変化してしまう場合があります、特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂の場合、成形性が低下してしまう場合がある。なお、非金属性含窒素化合物の含有量は、好ましくは1～10重量部程度するのがよい。一方、無機系難燃剤が10重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります、80重量部を超えると難燃性付与対象材料の性質が変化してしまう場合があります、特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂等の場合、成形性が低下してしまう場合がある。なお、無機系難燃剤の含有量は、好ましくは30～70重量部程度するのがよい。

## 【0017】

次に、非金属性含窒素化合物には表面処理を施すことができる。該表面処理を施すことにより、非金属性含窒素化合物を安定化させることが可能となる。また、例えば炭素成分を含有した表面処理剤を使用して表面処理を施すことにより、当該非金属性含窒素化合物の樹脂等の難燃性付与対象材料へのなじみ性（親和性）が向上し、難燃性付与用複合材料を樹脂等の難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着させることが可能となる。したがって、難燃性付与用複合材料の添加により、樹脂等の難燃性付与対象材料の性質を変化させることも少なく、劣化や強度低下等も生じ難く、成形性の低下も防止ないし抑制することが可能となる。

## 【0018】

上記表面処理は、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤を含むものとすることができる。具体的には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等を用いたもの、脂肪酸系としてステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等を用いたもの、さらには脂肪酸塩として上記各脂肪酸のCa塩、Zn塩等を用いたもの、非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール誘導体を用いたもの、ポリエチレン系又はポリプロピレン系ワックス類を用いたもの、カルボン酸系カップリング剤、リン酸系カップリング剤を用いたもの等を例示することができる。

## 【0019】

さらに、上記表面処理として具体的には、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理とすることができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、その高熱により上記ガラス前駆体組成物がガラス質セラミックスを生じ、そのガラス質セラミックスが保護膜となって、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。

## 【0020】

上記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとすることができる。珪素成分及び／又は金属成分は、加熱により酸化されてガラス質セラミックスを生じやすく、また、生成された珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするガラス質セラミックスは耐熱性が高いため、本発明の表面処理に係るガラス前駆体組成物として珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものが特に適している。このようなガラス前駆体組成物により表面処理を施した非金属性含窒素化合物を含む難燃性付与用複合材料を複合（添加）した難燃性付与対象材料には、ガラス質セラミックスの高い耐熱性により一層高い難燃性が付与されることとなる。なお、金属成分としては、例えばTi、Cu、Al、Zn、Ni及びZr、あるいはその他の遷移金属元素の1種又

は2種以上を採用することができる。また、上記のようなガラス質セラミックスは、初めから化合物の一部をなすものとして存在していてもよいし、化合物の一部又は全部が加熱されたときにガラス質セラミックスに転化する形態でもよい。

#### 【0021】

上記のようなガラス前駆体組成物の表面処理の方法としては、いわゆるゾルゲル法を用いることができる。以下、本発明に係る表面処理法たるゾルゲル法について、その要旨を説明する。

#### 【0022】

ゾルゲル法は、例えば、金属元素及び／又はSiの化合物を溶媒中に分散及び／又は溶解させた溶液（例えば、アルコキシド溶液）から発生するゾル状組成物を担持材料（本発明では粒状の非金属性含窒素化合物）と接触させる工程と、ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含み、ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）を担持材料（非金属性含窒素化合物）と複合化させてコーティング処理を行うものである。このようなゾルゲル法は、簡便な上、特別な装置を必要とすることもないため、係るコストを大幅に低減することが可能であり、製造時に従来のような有害物質を発生することもない。なお、上記処理方法において、ゾル状組成物を担持材料（担持材料粒子ともいう）と接触させる工程は、担持材料粒子をゾル状組成物に浸漬する方法や、担持材料粒子に対してゾル状組成物を吹き付ける方法等を採用することができる。

#### 【0023】

また、上記ゾルゲル法を用いた処理方法は、具体的には担持材料粒子とゾル状組成物との混合物を作る混合工程と、その混合物から溶媒を蒸発させて乾燥組成物となす乾燥工程とを含むものとして行うことができる。これは、例えば所定の容器にゾル状組成物を入れ、これに担持材料粒子を浸漬して混合物とした後に、その混合物から溶媒を蒸発させるものであり、その混合物を液切りすることなく溶媒を蒸発・乾燥させることができるため非常に簡便な方法である。なお、上記乾燥工程としては、加熱乾燥又は真空乾燥、及びそれらの併用により行うことができる。さらには、担持材料粒子の集積体に振動及び／又は攪拌を加えながら、これにゾル状組成物を接触させつつ行うこともできる。この場合、集積体の振動及び

／又は攪拌により乾燥効率が向上し、乾燥時間を短縮することが可能となる。一方、担持材料粒子にこれよりも大径の打撃メディアを混在させ、それら担持材料粒子と打撃メディアとの集積体に振動及び／又は攪拌を加えるものとする 것도でき、この場合、乾燥時間を一層短縮することが可能である。

## 【 0 0 2 4 】

次に、上記ゾル状組成物は、金属元素及び／又は S i のアルコキシドを加水分解することにより得ることができる。このようなアルコキシドを加水分解させて生成したゾル状組成物（ゲル状組成物）には、金属及び／又は S i が酸化物等の形態で含有され、さらにアルコキシドに由来する炭素成分が残存することとなる。この金属及び／又は S i は、上記した通り高熱によりガラス質セラミックスを生じて難燃性付与対象材料に高い難燃性を付与し、また、炭素成分は、例えば難燃性付与対象材料として樹脂を用いた場合に、当該難燃性付与用複合材料を難燃性付与対象材料に複合させる際のなじみ性（親和性）を向上させる。

## 【 0 0 2 5 】

上記ゾル状組成物を作るための溶媒はアルコールを用いることができる。アルコールは比較的低沸点であるため、乾燥工程が短時間で行える利点を備えている。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。その他の溶媒としては、アセトン、アセチルアセトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、その他の鎖状炭化水素系溶媒、及びこれらの混合溶媒（アルコールとの混合溶媒も可）を用いることができる。例えば、ケトン系の溶媒はアルコキシドを安定化した状態で分散ないし溶解させることが可能であり、比較的低沸点のため乾燥工程を短時間で行うことができる。また、炭化水素系の溶媒は含水率が低いため、アルコキシドを安定化した状態で分散ないし溶解させることが可能であり、均一な膜厚のゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）被膜を形成することができる。

## 【 0 0 2 6 】

なお、ゾル状組成物を作るための溶媒の配合量を 2 5 ～ 9 8 重量%、アルコキシドの配合量を 0 . 5 ～ 4 0 重量%程度にすることができる。溶媒の配合量が 2

5重量%未満の場合は、アルコキシドが均一に分散及び／又は溶解されにくくなることもあり、結果としてゾル状組成物が担持材料粒子に複合化されにくくなり、例えばゲル状組成物の複合化が不均一になったりする場合がある。また、溶媒の配合量が98重量%を超えると、溶媒を蒸発させる乾燥工程に長時間を要する場合があり、また、無駄な溶媒を消費するためコスト高となる。一方、アルコキシドの配合量が0.5重量%未満の場合、アルコキシドの金属及び／又はSiから生じるガラス質セラミックスによる難燃効果が低下する場合があり、また、アルコキシドの炭素成分による難燃性付与対象材料へのなじみ性も低下する場合がある。また、アルコキシドの配合量が40重量%を超えると、アルコキシドの溶媒への分散性及び／又は溶解性が低下し、ゾル状組成物が担持材料粒子に対して均一に複合化しにくくなる場合がある。

## 【0027】

上記アルコキシドは、Si及び／又はTiを必須成分とするのがよい。Si及び／又はTiをアルコキシドの成分として用いると、加水分解されて生成する例えば $\text{SiO}_2$ や $\text{TiO}_2$ 等の酸化物は、高熱によりガラス化ないしセラミック化し易いため、特に難燃性付与効果が高いものとなる。また、これらSi及び／又はTiを含むアルコキシドはゲル化しにくいため、安定した状態のゾル状組成物を得ることが可能である。なかでも、特にSiは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成物の安定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最も優れている。なお、Siを用いたアルコキシドとしては、例えばテトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )等を用いることができ、Tiを用いたアルコキシドとしては、例えばチタンイソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ )等を用いることができる。また、上記以外の成分としては、例えば、Cu、Al、Zn、Ni及びZrの1種又は2種以上を含有するもの、あるいはその他の遷移元素を含有するもの等を採用することもでき、この場合、例えば、アルミニウムイソプロポキシド( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ )等を用いることができる。なお、アルコキシドの構成成分は目的に応じて変化させることが可能で、この場合、形成されるゲル状組成物(ガラス前駆体組成物)被膜の性質がそれぞれ異なるものとなる。

## 【0028】

一方、上記表面処理は、脂肪酸系の処理剤としてステアリン酸の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理により施されるものとすることができる。この場合、表面処理された非金属性含窒素化合物は、樹脂等の難燃性付与対象材料とのなじみ性（親和性）が向上するため、難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着されるようになる。ステアリン酸処理は、例えば非金属性含窒素化合物 100 重量部に対して、ステアリン酸 0.01～1 重量部を攪拌下混合し、70～80℃の範囲で加熱することにより行うことができる。

## 【0029】

次に、本発明の難燃性高分子複合材料は、上記難燃性付与用複合材料を高分子材料からなる基質中に分散、もしくは基質表面に定着したことを特徴とする。この難燃性高分子複合材料（難燃性付与対象材料）は、上述したように高い難燃性を示すとともに、上記難燃性付与用複合材料を用いているため、その高分子材料本来の性質を損なうこともなく、また、良好な成形性を保ったものとなり得る。一方、難燃性高分子複合材料の製造に使用され、未硬化の熱硬化性樹脂を含有する主剤と、該主剤を硬化させるための硬化剤とからなり、前記難燃性付与用複合材料を前記主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、前記主剤と前記硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに前記難燃性付与用複合材料を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を提供することもできる。さらに、難燃性付与用複合材料が高分子基質中に分散された粒状成形物として構成され、個々の粒状成形物よりも大体積の二次形状に再成形するために使用される難燃性高分子複合材料成形体製造用マスターバッチを提供することもできる。

## 【0030】

なお、本発明の難燃性付与用複合材料は、従来からある無機系及び／又は有機系の難燃剤（難燃材料）とを組み合わせる構成することもできる。具体的に、このような無機系及び／又は有機系の難燃剤としては、例えば、エコロジカルなノンハロゲン系難燃材料である白雲母、金雲母、黒雲母、絹雲母等の雲母類、カオリン、滑石、沸石、ホウ砂、ダイアスポア、石膏等の鉱物類、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、二酸化珪素等の金属系酸化物、炭酸カル

シウム等の金属化合物、ホウ酸亜鉛、硫化亜鉛、スズ酸亜鉛等の亜鉛系難燃材料、

赤磷、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物、低融点ガラスを含んで構成されるガラス系難燃材料等に代表される無機系難燃材料、及びリン系、シリコン系、窒素系の有機系難燃材料、さらには金属粉末等を用いることができる。

### 【 0 0 3 1 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。

図 1 は、本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図である。難燃性付与用複合材料としての硝酸アンモニウム粉末（非金属性硝酸化合物）10と、水酸化アルミニウム（無機系難燃剤粉末）39とを、基質となるべき高分子材料（本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している）41中に配合・混練し、コンパウンド531が得られる。なお、難燃性付与用複合材料は、予め硝酸アンモニウム粉末10と、無機系難燃剤粉末39とを所定の配合比で混ぜ合わせたものを用いることもできる。

### 【 0 0 3 2 】

コンパウンド531は、例えばペレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子32とすることができる。マスターバッチ粒子32は、例えば球換算した直径による寸法にて0.1～10mm程度（例えば1～4mm程度）の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子32の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図1（b）に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状（例えば円柱状）形態の粒子を得ることができる。なお、図1（c）及び（d）は、マスターバッチ粒子32の別の形状例を示しており、前者は球状のもの（例えば型成形等により製造できる）、後者はフレーク状のもの（例えばシート状物の破碎・整粒により製造できる）を示すが、これに限定されるものではない。

### 【 0 0 3 3 】



なお、硝酸アンモニウム粉末（硝酸アンモニウム粒子）10には、表面処理を施すことができる。例えば、表面処理剤として、少なくとも炭素成分を含有し、高分子材料41と硝酸アンモニウム粉末（硝酸アンモニウム粒子）10との親和性を向上させることが可能なものを用いることができる。具体的には、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかを用いることが可能である。

## 【0034】

その表面処理の一例として、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有し、例えば加熱によりガラス質セラミックスを生じるガラス前駆体組成物をゾルゲル法によりコーティングすることが可能である。図2は、その硝酸アンモニウム粒子10へのコーティングの態様を概念的に示す模式図である。硝酸アンモニウム粒子10の表面には、ガラス前駆体組成物2が複合化されており、粒子10は模式的に球状に描いているが、製法により形状は種々に変化し、必ずしも球状とはならないことも多い。ガラス前駆体組成物2と硝酸アンモニウム粒子10との複合化の形態は、例えば、図2（a）に示すように、ガラス前駆体組成物2が硝酸アンモニウム粒子10の表面をほぼ全体にわたって均一に被覆された状態や、図2（b）に示すように、硝酸アンモニウム粒子10の表面にガラス前駆体組成物2が部分的に付着し、一部の表面が未被覆となって露出している形態であってもよい。また、図2（a）に示した球状の硝酸アンモニウム粒子10を粉碎又は解砕させた形状の、例えば図2（c）のような構成の不定形の硝酸アンモニウム粒子10となることもある。いずれにしろ、上記のような硝酸アンモニウム粒子10と、図1に示した無機系難燃剤粉末39とを例えば高分子材料等からなる難燃性付与対象材料の基質に複合化（基質中への分散及び／又は表面定着）することで、該難燃性付与対象材料に難燃性を付与することが可能となる。

## 【0035】

図2（a）において、硝酸アンモニウム粒子10に被膜ないし付着されたガラス前駆体組成物2の厚さは、例えば0.01～1.0 $\mu$ m程度とされる。このような硝酸アンモニウム粒子10と、上記無機系難燃剤粒子39（図1参照）とを含む難燃性付与用複合材料は難燃性付与効果は大きく、該難燃性付与用複合材料

10の量が、例えば高分子材料等の難燃性付与対象材料に対して10～100重量部、好ましくは30～80重量部程度の少量添加で十分な難燃性を付与することが可能である。この場合、少量添加であるため、樹脂等の難燃性付与対象材料の物性変化も少なく、また、コスト面でも大幅な削減が可能となる。

#### 【0036】

以下、図1に示したマスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法を、図3に示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。なお、成形方法は、その目的に応じて種々の公知のものを採用可能なことは言うまでもなく、例えば、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、積層成形、シートフォーミング等の方法により成形体を得ることが可能である。

図3において、射出成形装置501は、成形部502、その成形部502に溶融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置503等により構成される。成形部502は、金型505、その金型505を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構506を備えるとともに、溶融樹脂を金型505に供給するランナ521には、スプル503aを介して射出装置503の射出ノズル503bが接続されている。

#### 【0037】

射出装置503は、バンドヒータ508等の熱源で加熱される加熱シリンダ507内に、シャフト512を介して油圧モータ513により駆動される供給用のスクリュ509が収容され、これにマスターバッチPを供給するホッパ510が備えられたものである。スクリュ509を回転させることによりホッパ510からマスターバッチPが供給され、加熱シリンダ507内で加熱により高分子材料基質が溶融されて溶融コンパウンドとなり、溜まり部507a内に溜められる。その後、スクリュ509を油圧シリンダ511により所定距離前進させると、ノズル503bからランナ521を通して金型505内に所定量の溶融コンパウンドが射出される。

#### 【0038】

図4に示すように、金型505のキャビティ505a内に射出された溶融コンパウンドCは、高分子材料基質が凝固することにより本発明の難燃性付与用複合材料が複合された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体36が得られる。

#### 【0039】

なお、図5(a)に示すように、マスターバッチ粒子32を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、同図(b)に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子40を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子32中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子32中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子32に対する希釈高分子材料粒子40の配合比率によって定まる。

#### 【0040】

なお、このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合粒子の含有率は、例えば重量比率にて20～67重量%と高いが、複合粒子をこのような高い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸（ナフテート）、ラウリン酸（ラウレート）、ステアリン酸（ステアレート）、オレイン酸（オレエート）、2-エチルヘキサニック酸（オクテート）、あまに油あるいは大豆油脂肪酸（リノレート）、トール油（トーレート）、ロジン等（レジネート）からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・レジネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・リノレート系（Co、Fe、Pb、Mn等）
- ・ステアレート系（Ca、Zn等）
- ・オクテート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・トーレート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）

これらのうち、ステアリン酸C uやステアリン酸Z nを、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げることができる（ステアリン酸処理）。なお、金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないよう、例えば0.01～3重量%（例えば0.3重量%）の範囲内にて選定するのがよい。

## 【0041】

なお、上記の例以外にも、例えば硝酸アンモニウム粉末10と高分子材料41とを配合したマスターバッチA（図示略）と、水酸化アルミニウム粉末39と高分子材料41とを配合したマスターバッチB（図示略）とを予め用意し、各マスターバッチA、Bを混ぜ合わせて成形体を得ることも可能である。さらに、マスターバッチAと水酸化アルミニウム粉末39を配合して成形体を得たり、マスターバッチBと硝酸アンモニウム粉末10を配合して成形体を得たりすることも可能である。

## 【0042】

なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂（ウレタンゴムを含む）あるいはシリコン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とからなる2液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の難燃性付与用複合材料が複合された難燃性高分子複合材料として構成することも可能である。具体的には、この目的のため、未硬化樹脂成分を含有する主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とから構成され、難燃性付与用複合材料を主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、主剤と硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに難燃性付与用複合材料を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を使用することができる。

## 【0043】

図6に、その具体例についてエポキシ樹脂の場合を例にとって説明する。すなわち、主剤550は、例えばビスフェノール系の未硬化エポキシ樹脂成分中に、難燃性付与用複合材料と、必要に応じて難燃助剤、充填剤、顔料や染料等の着色

剤あるいは分散剤等を配合したものであり、適当な溶媒により粘度調整がなされている。一方、硬化剤 5 5 1 は、アミンやイソシアナート、酸無水物などの硬化成分を溶媒中に溶解ないしは分散させたものである。そして、使用する直前に (a) に示すように両剤 5 5 0, 5 5 1 を所定比率にて混合し、混合組成物 5 5 2 のポットライフ時間内に目的に応じた処置を行う。すなわち、混合組成物 5 5 2 を注型用樹脂材料として使用する場合は、(b) に示すようにこれを型 5 5 3 に注型して硬化させることにより、所期の形状の難燃性高分子複合材料成形体を得る。また、混合組成物 5 5 2 を塗料として使用する場合は、(c) に示すようにこれを被塗装物 5 5 4 の塗装面に塗布して硬化させることにより、難燃性高分子複合材料塗膜 5 5 5 を得る。さらに、混合組成物 5 5 2 を接着剤として使用する場合は、(d) に示すようにこれを被接着物 5 5 6 a, 5 5 6 b の接着面に塗布して貼り合わせる、難燃性接着層 5 5 7 により被接着物 5 5 6 a, 5 5 6 b が接着された接着構造が得られる。

## 【 0 0 4 4 】

次に、難燃性付与用複合材料は高分子基質の表面に定着することも可能である。図 7 は、そのいくつかの例を示している。図 7 (a) は、高分子基質 5 0 の表面に形成された接着樹脂層 5 6 0 を介して硝酸アンモニウム粒子 1 0 と無機系難燃剤粒子 3 9 とを接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質 5 0 中に、さらに硝酸アンモニウム粒子 1 0 と無機系難燃剤粒子 3 9 とを分散させておいてもよい (以下も同様)。また、図 7 (b) に示すように、定着された硝酸アンモニウム粒子 1 0 と無機系難燃剤粒子 3 9 との表面側を、さらに樹脂等によるオーバーコート 5 6 1 で覆うようにしてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

図 7 (c) では、例えば成形金型 5 0 5 のキャビティの内面に硝酸アンモニウム粒子 1 0 と無機系難燃剤粒子 3 9 とを塗布しておき、次いでキャビティ内を溶融樹脂 5 7 0 で満たして凝固させることにより、塗布された硝酸アンモニウム粒子 1 0 と無機系難燃剤粒子 3 9 とを成形体 5 3 6 を形成する基質 5 0 の表面に一体化させる例である。図 7 (d) は、硝酸アンモニウム粒子 1 0 と無機系難燃剤粒子 3 9 との表面を定着樹脂層 5 6 2 で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層

562を軟化させつつ基質50の表面に付着させた後、樹脂を硬化させることにより、硝酸アンモニウム粒子10と無機系難燃剤粒子39とを定着する例である。この場合、基質50は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておくこと、定着樹脂層562の軟化・付着を容易に行うことができる。図7(e)は、硝酸アンモニウム粒子10と無機系難燃剤粒子39とを基質50表面に投射したり、圧入することにより、基質50の表層部に硝酸アンモニウム粒子10と無機系難燃剤粒子39とを埋め込む方法である。この場合、基質50の少なくとも表層部を加熱等により軟化させておくこと埋込を容易に行うことができる。

## 【0046】

## 【実施例】

本発明の難燃性付与用複合材料について以下の実験を行った。

非金属性硝酸化合物として硝酸アンモニウム(硝安)15gと、無機系難燃剤として水酸化アルミニウム(水アル)150gと、ポリプロピレン樹脂(PP)300gとをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル1)。また、硝酸アンモニウム(硝安)60gと、無機系難燃剤として水酸化アルミニウム(水アル)210gと、ポリエチレン樹脂(PE)300gとをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル2)。さらに、硝酸アンモニウム(硝安)に対し図2に示したゾルゲル法により $\text{SiO}_2$ 成分のコーティング処理を施し、上記サンプル1と同様の配合比にて混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル3)。同じく、硝酸アンモニウム(硝安)に対しステアリン酸処理を施し、上記サンプル1と同様に高分子材料成形体を得た(サンプル4)。

## 【0047】

これら得られたサンプル1～4について、酸素指数法による燃焼試験(JISK7201)、及びUL94燃焼性試験(第5版:1996年10月26日によるもの)、成形性の良否(オイル状のメヤニが出てこなければ良好とする)、樹脂への着色の有無(目視確認)、引張強度(試験法JISK7113)について試験した。結果を表1に示す。

## 【0048】

【表 1】

| サンプルNo.            | 1        | 2         | 3                            | 4        |
|--------------------|----------|-----------|------------------------------|----------|
| 使用樹脂               | PP       | PE        | PP                           | PP       |
| 硝安への表面処理           | 無し       | 無し        | ゾルゲル法によるSiO <sub>2</sub> コート | ステアリン酸処理 |
| 硝安/水アル/樹脂<br>[重量部] | 5/50/100 | 20/70/100 | 5/50/100                     | 5/50/100 |
| OI [-]             | 28.1     | 24.6      | 28.1                         | 27.3     |
| UL94評価             | V-2      | V-2       | V-2                          | V-2      |
| 消火時間 (第1回)         | 7秒       | 0秒        | 5秒                           | 8秒       |
| 消火時間 (第2回)         | 6秒       | 2秒        | 4秒                           | 7秒       |
| 成形性                | 良好       | 良好        | 良好                           | 良好       |
| 樹脂への着色             | 無し       | 無し        | 無し                           | 無し       |
| 引張り強度 [MPa]        | 20.6     | 12.2      | 21.5                         | 21.3     |

【0049】

各サンプルともに、酸素指数OI及びUL94の試験において良好な結果を示し、十分な難燃性が付与されていることが分かる。また、成形性も全てにおいて

良好であった。さらに、樹脂への着色も全てのサンプルにおいて見られなかった。引張試験においては特に硝酸アンモニウムに対しゾルゲル法による  $\text{SiO}_2$  成分のコーティング、ステアリン酸処理によるコーティングを施したサンプル 3, 4 については、未処理のサンプル 1, 2 に比較して高い結果が得られた。なお、硝酸アンモニウムに代えて亜硝酸アンモニウムを用いて上記と同様の試験を行ったところ、ほぼ同様の良好な結果が得られた。

## 【 0 0 5 0 】

次に、表 2 に示すように、サンプル 1 において硝酸アンモニウム（硝安）を添加しない場合のサンプル 1 a、及び硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル 1 b について上記と同様の試験を行い、サンプル 1 との比較検討を行った。

## 【 0 0 5 1 】



【表 2】

| サンプルNo.              | 1        | 1a       | 1b       |
|----------------------|----------|----------|----------|
| 使用樹脂                 | PP       | PP       | PP       |
| 難燃剤                  | 硝安       | 無し       | 硝酸亜鉛     |
| 難燃剤/水アル<br>/樹脂 [重量部] | 5/50/100 | 0/50/100 | 5/50/100 |
| OI [-]               | 28.1     | 22.4     | 28.1     |
| UL94評価               | V-2      | 効果なし     | V-2      |
| 消火時間 (第1回)           | 7秒       | 60秒以上    | 8秒       |
| 消火時間 (第2回)           | 6秒       | —        | 6秒       |
| 成形性                  | 良好       | 良好       | 悪        |
| 樹脂への着色               | 無し       | 無し       | 黄変       |
| 引張り強度 [MPa]          | 20.6     | 21.4     | 17.2     |

## 【0052】

硝安を添加しないサンプル1aは、難燃効果が殆ど得られず、また、硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル1bは、サンプル1とほぼ同様の難燃効果が得られたものの、成形性の低下、及び樹脂への着色等の問題が生じ、引張強度も低下した。なお、樹脂に対して水酸化アルミニウムのみを添加した場合と、樹脂に対して水酸化アルミニウム及び硝安を添加した場合とにおいて、いずれも白色で変色がみられなかった。この場合、水酸化アルミニウムの色しか呈しないということで樹脂に対して任意の着色が可能であることは自明である。一方、硝安の代わりに金属塩として硝酸亜鉛を用いた場合に変色がみられ、しかもこの変色は温度条件によりその度合いが異なり、樹脂への着色を自由に行うことが困難となり

得る。

【0053】

次に、表3に示すように、サンプル2において硝安を添加しない場合のサンプル2a、及び硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル2bについて上記実施例と同様の試験を行い、サンプル2との比較検討を行った。

【0054】

【表3】

| サンプルNo.             | 2         | 2a       | 2b       |
|---------------------|-----------|----------|----------|
| 使用樹脂                | PE        | PE       | PE       |
| 難燃剤                 | 硝安        | 無し       | 硝酸亜鉛     |
| 難燃剤/水アル<br>樹脂 [重量部] | 20/70/100 | 0/70/100 | 5/70/100 |
| OI [-]              | 24.6      | 21.9     | 26.3     |
| UL94評価              | V-2       | 効果なし     | V-2      |
| 消火時間 (第1回)          | 0秒        | 60秒以上    | 0秒       |
| 消火時間 (第2回)          | 2秒        | —        | 3秒       |
| 成形性                 | 良好        | 良好       | 悪        |
| 樹脂への着色              | 無し        | 無し       | 黄変       |
| 引張り強度 [MPa]         | 12.2      | 12.8     | 10.8     |

【0055】

硝安を添加しないサンプル2aは、難燃効果が殆ど得られず、また、硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル2bは、サンプル2とほぼ同様の難燃効果が得られたものの、成形性の低下、及び樹脂への着色等の問題が生じ、引張強度も低下した。

【 0 0 5 6 】

さらに、表 4 に示すように、サンプル 1 において硝酸アンモニウム（硝安）の代わりに硝酸グアニジンを用いたサンプル 5、サンプル 1 において水酸化アルミニウムの代わりに水酸化マグネシウムを用いたサンプル 6、サンプル 6 において硝酸アンモニウムの代わりに硝酸グアニジンを用いたサンプル 7 について上記と同様の試験を行い、サンプル 1 との比較検討を行った。

【 0 0 5 7 】

【表 4】

| サンプルNo.         | 1         | 5         | 6         | 7         |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 使用樹脂            | PP        | PP        | PP        | PP        |
| 硝酸化合物 (x)       | 硝酸アンモニウム  | 硝酸グアニジン   | 硝酸アンモニウム  | 硝酸グアニジン   |
| 金属水酸化物 (y)      | 水酸化アルミニウム | 水酸化アルミニウム | 水酸化マグネシウム | 水酸化マグネシウム |
| x/y/樹脂<br>[重量部] | 5/50/100  | 5/50/100  | 5/50/100  | 5/50/100  |
| O I [-]         | 28. 1     | 28. 5     | 28. 5     | 28. 1     |
| UL94評価          | V-2       | V-2       | V-2       | V-2       |
| 消火時間 (第1回)      | 7秒        | 8秒        | 7秒        | 7秒        |
| 消火時間 (第2回)      | 6秒        | 6秒        | 7秒        | 8秒        |
| 成形性             | 良好        | 良好        | 良好        | 良好        |
| 樹脂への着色          | 無し        | 無し        | 無し        | 無し        |
| 引張り強度 [MPa]     | 20. 6     | 20. 7     | 20. 2     | 20. 6     |

【0058】

いずれのサンプル 1, 5~7 も、高い難燃性を示しており、添加による樹脂特

性の低下及び着色の問題も生じない結果となった。以上の結果から、本発明の非金属性含窒素化合物（例えば硝酸アンモニウム及び／又は亜硝酸アンモニウム、硝酸グアンジン等）及び無機系難燃剤（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等）を含む難燃性付与用複合材料を樹脂等の高分子材料（難燃性付与対象材料）に複合化した高分子複合材料は、高い難燃性を示すとともに、複合化前の樹脂特性（対象材料本来の特性）がほぼ変化しない難燃性高分子複合材料となることが分かる。

#### 【 0 0 5 9 】

なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

##### 【図 2】

難燃性付与用複合材料の形態をいくつか例示して示す模式図。

##### 【図 3】

射出成形機の一例を示す断面模式図。

##### 【図 4】

射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

##### 【図 5】

マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

##### 【図 6】

二液混合型樹脂により本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料を得る方法と、その適用形態をいくつか例示して示す説明図。

##### 【図 7】

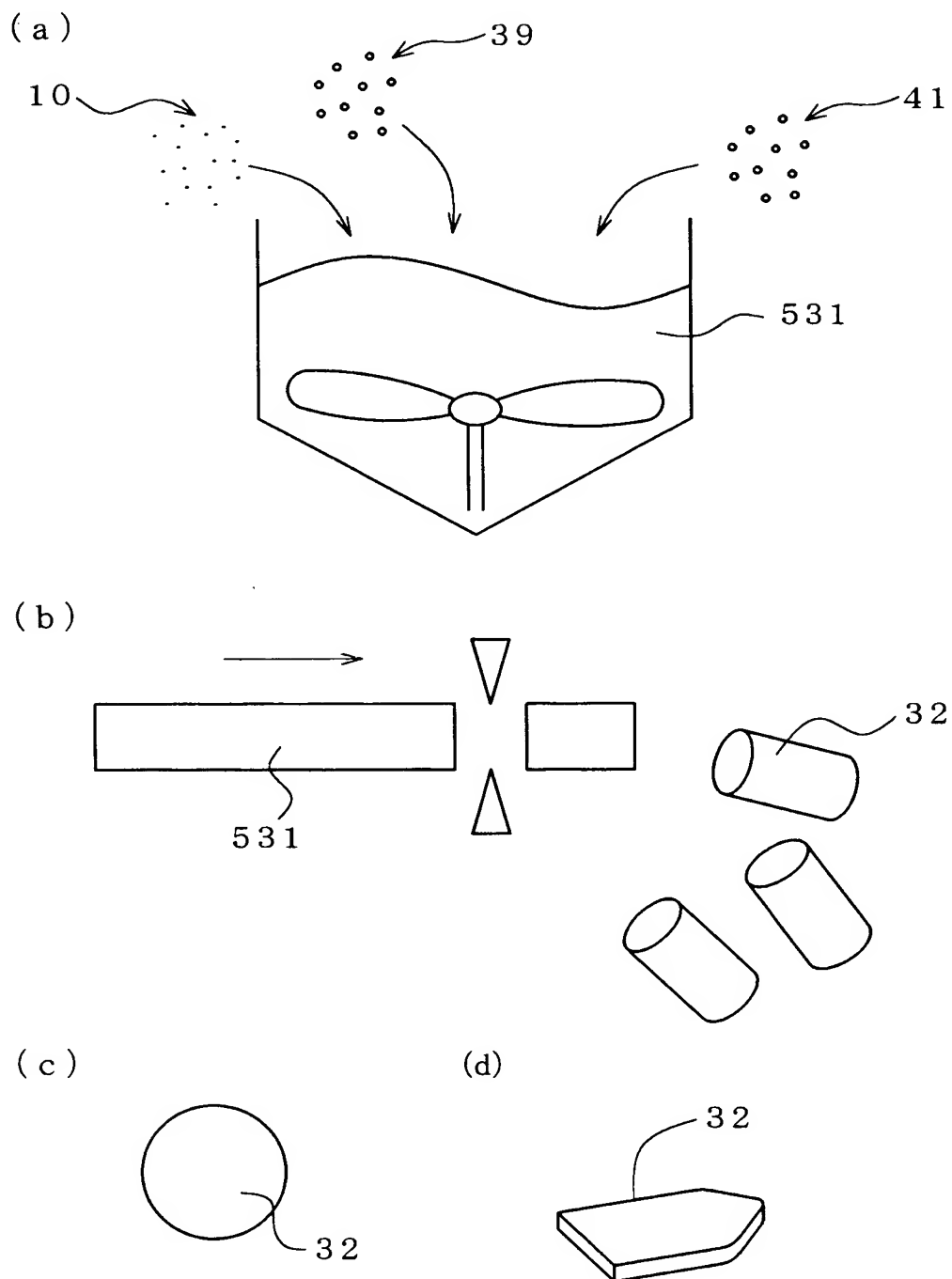
高分子材料基質の表面に難燃性付与用複合材料を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

【符号の説明】

- 1 0 硝酸アンモニウム粒子
- 3 9 無機系難燃剤粒子
- 5 0 難燃性付与対象材料

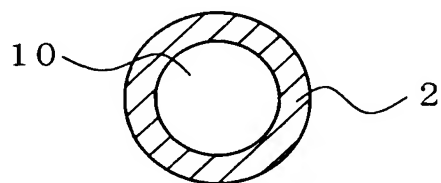
【書類名】 図面

【図 1】

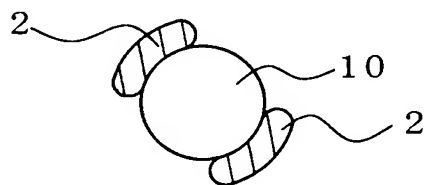


【図 2】

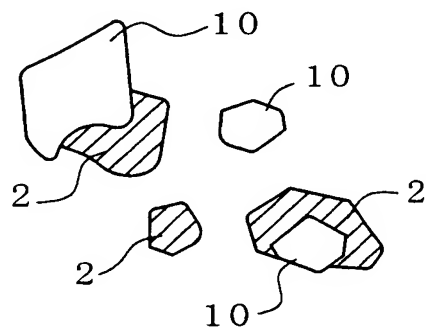
( a )



( b )

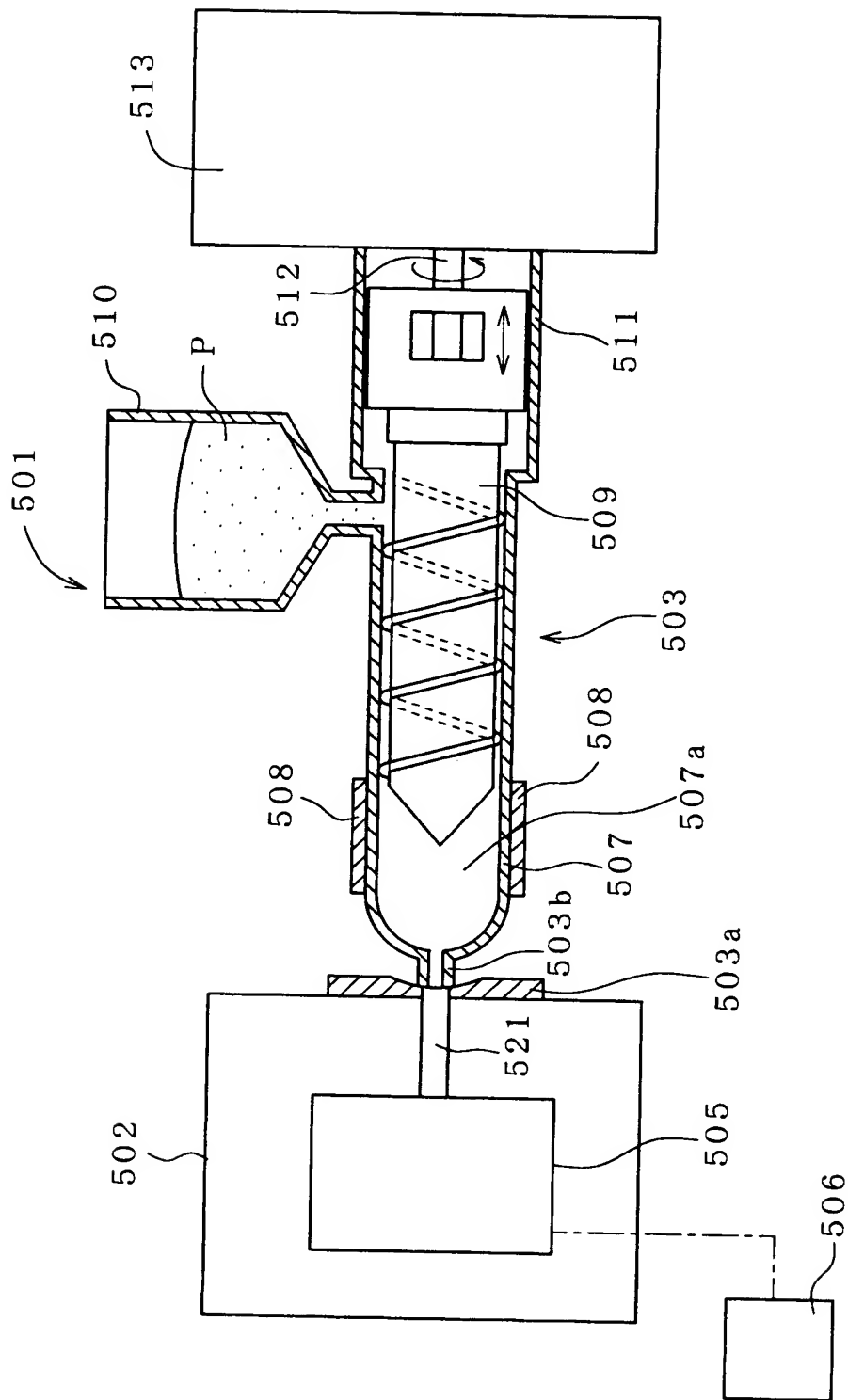


( c )

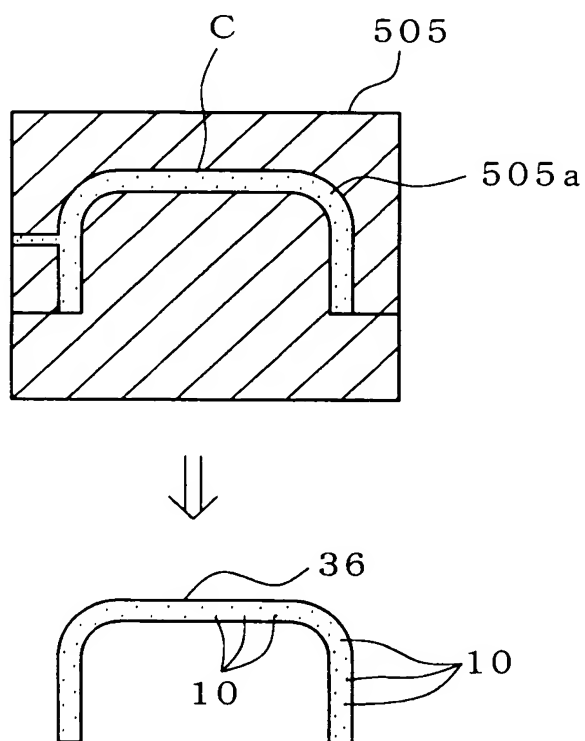




【図 3】

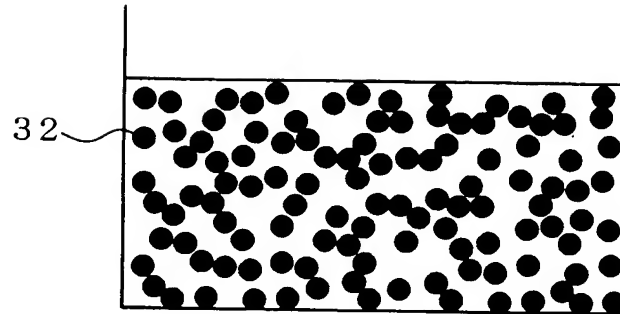


【図 4】

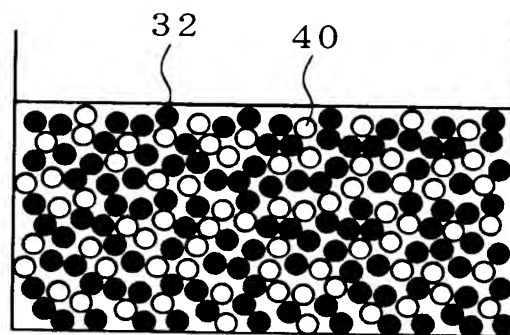


【図 5】

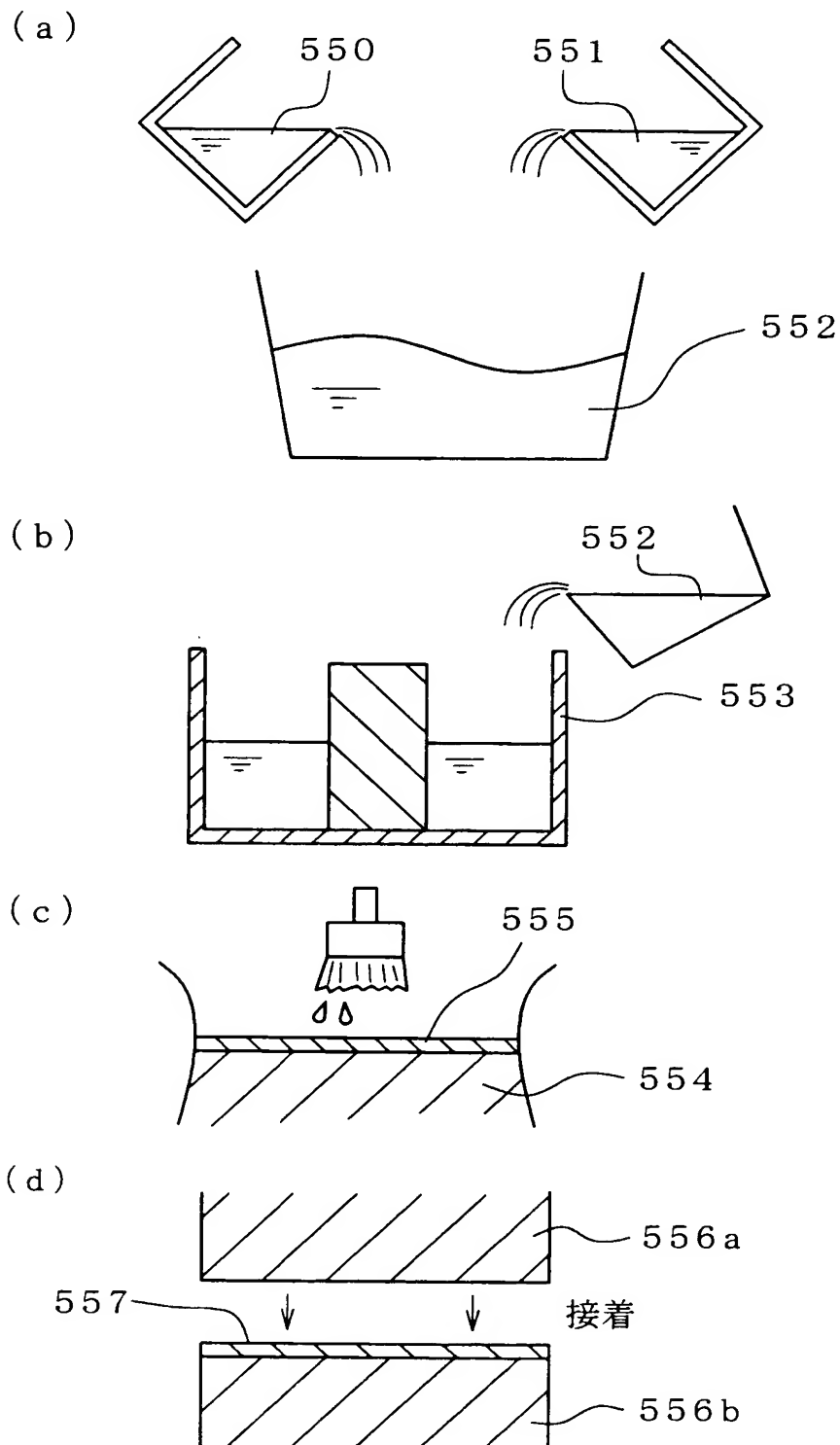
(a)



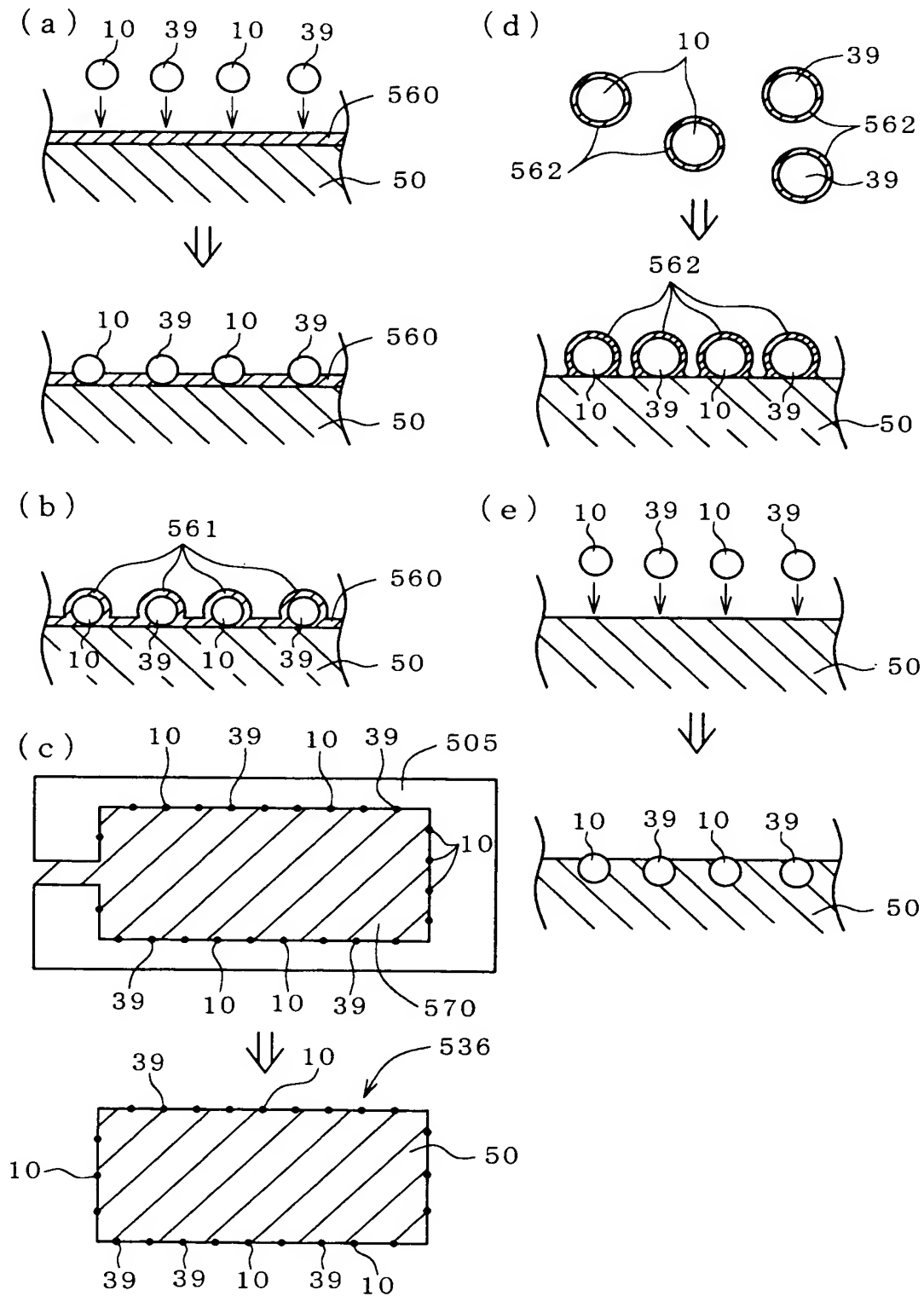
(b)



【図6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂物性の低下や、樹脂の変色を伴わない難燃性付与用複合材料を安価に提供する。

【解決手段】 難燃性付与用複合材料としての硝酸アンモニウム粉末（非金属性硝酸化合物）10と、水酸化アルミニウム（無機系難燃剤粉末）39とを、基質となるべき高分子材料41中に配合・混練し、コンパウンド531を得る。これを所定の成形法により成形した高分子複合材料は高い難燃性を示すものとなり、難燃性付与用複合材料を複合する前の高分子特性と大きく変化していない難燃性高分子複合材料となる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000198477]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号  
氏 名 石塚硝子株式会社